

# Magnetic and Transport Properties of Rare Earth Monopnictides

著者	李 新
号	38
学位授与番号	1403
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38281">http://hdl.handle.net/10097/38281</a>

氏名・（本籍）	LI 李	DE 徳	XIN 新
学 位 の 種 類	博 士（理 学）		
学 位 記 番 号	理 博 第 1 4 0 3 号		
学位授与年月日	平 成 7 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）物理学第二専攻		
学 位 論 文 題 目	Magnetic and Transport Properties of Rare Earth Monopnictides （希土類モノプニクタイトの磁性と伝導）		
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 本 河 光 博      教 授 鈴 木      孝 教 授 上 村      孝		

## 論 文 目 次

### 第一章 序 論

1. 1 はじめに
1. 2 理論的背景
1. 3 実験的背景
1. 4 本研究の目的

### 第二章 実験結果

2. 1 はじめに
2. 2 Yb モノプニクタイト
2. 3 ストイキオメトリックな Gd モノプニクタイト
2. 4 ストイキオメトリックでない Gd モノプニクタイト

### 第三章 考 察

3. 1 Yb モノプニクタイト

3. 2 ストイキオメトリックな Gd モノプニクタイド

3. 3 ストイキオメトリックでない Gd モノプニクタイド

第四章 結 論

付録 I TmSb と EuSe の 磁性 と 伝導

付録 II 試料作製

付録 III 実験方法

参考文献

公表論文一覧

謝辞

## 論文内容要旨

希土類モノプニクタイト RX ( $R$ =希土類元素,  $X=N, P, As, Sb, Bi$ ) は全て NaCl 型結晶構造を持ち、典型的な少数キャリア剛相関電子系であると考えられている。近年、良質な RX 単結晶の作製の成功に伴って、RX 系について様々な面からの研究が盛んに取り組まれている。我々はこの系に深い興味を持ち、特に Yb モノプニクタイト Gd モノプニクタイトの研究を重点に置いて、その異常物性を解明するために、比熱、電気抵抗、ホール効果、磁化、帯磁率などの基礎物性を中心に系統的な研究を行った。これまでに Yb モノプニクタイトでは近藤効果と磁気交換相互作用の競合による、多彩な物性が発見されているが、系統的な研究が充分ではなかった。Gd モノプニクタイトは、 $Gd^{3+}$  は S 状態イオンであるために磁気交換相互作用だけの典型物質として注目されるが、これまで GdX の良質単結晶が作製されていないので、その基礎物性は試料によって著しく異なっている報告があるだけである。それらのことを踏まえて、我々の研究目的は以下のとおりである。Yb モノプニクタイトについては、その異常物性の起源を解明するために、近藤効果と交換相互作用の競合状態を調べる。Gd モノプニクタイトについては、磁氣的相互作用を理解するために超交換相互作用と RKKY 相互作用の影響を調べる。また、両者共に少数キャリア系であるために、Coulomb 力が重要になり、磁気ポーラロンが形成される可能性があり、その可能性を調べる。そのほか、参照物質として、EuTe, EuSe 及び TmSb の結晶も育成し、その物性について実験研究を行った。本研究を通じて、得られた主な結果は以下のとおりである。

### 1. 試料作成

希土類モノプニクタイト及び Eu カルコゲナイドは融点と蒸気圧が非常に高いので、従来、良質な単結晶の作製が世界的に困難である。我々はまずこれら単結晶を得ることに全力を注ぎ、種々努力を行ってきた。現在までに YbP, GdP, GdAs, GdSb, GdBi, EuTe, EuSe, TmSb の単結晶と YbN, GdN の多結晶が得られた。

### 2. Yb モノプニクタイト

- (1) Ott らにより、YbP は 4 K 付近に比熱のブロードな山を持つことが報告されている。他の Yb モノプニクタイトでも類似なブロードな山を持つことが予想され、且つ、これは近藤ピークであると考えられている。我々は YbN, YbP, YbAs, YbSb 全てについて磁場中比熱を測定した。10T まで四つの試料は全て 4 K 付近に異常なブロードピークを示し、磁場による影響は小さい。尚、近藤モデルだけを用いてこのピーク、特にこのピークの磁場変化をよく説明することはできない。これにより、近藤効果と磁気交換相互作用の両方の影響、あるいは磁気ポーラロン効果をどう考えるかという問題を提起し、近藤効果と磁気交換相互作用の競合のモデルと磁気ポーラロンモデルをそれぞれ用いてこの異常な比熱のピークを定性的に議論した。
- (2) 磁化、帯磁率の測定は、結晶場効果、交換相互作用及び近藤効果で説明できる。これらの測

定結果及び文献からのデータをまとめると、この系の物性は、YbN から YbAs まで順に規則的に変化することが分かった。この規則性の本質は、プニクトゲンが重くなるにしたがって、結晶場分裂、交換相互作用の強さ、近藤効果の強さ、あるいは磁気ポーラロンの効果の影響の強さが同じ順に変化していることである。

- (3) 磁化、帯磁率及び比熱の測定結果により、Yb モノプニクタイト中の YbSb は特例であることが明らかにされた。4 K 付近に YbSb の比熱異常は YbN, YbP, YbAs の比熱異常と異なり、何らかの相転移が起きている可能性がある。
- (4) 今までの中性子散乱の実験により、低温で ( $T < 0.5\text{K}$ ) YbN と YbAs はタイプⅢの反強磁性オーダーを示す。これに対して YbP<sub>0.84</sub> はタイプⅡの反強磁性オーダーを示している。その原因は YbP 試料がストイキオメトリックではない (1 : 0.84) ためであると思われた。したがって、我々はストイキオメトリックな YbP 試料を作って、中性子散乱の実験を行った。その結果から、ストイキオメトリックな YbP でも 0.6K 以下でタイプⅢの反強磁性オーダーを示すことが確認された。

### 3. Gd モノプニクタイト

- (1) GdN の多結晶、GdP, GdAs, GdSb, GdBi の単結晶の基礎物性について、初めて系統的な研究を行った。キュリー温度、ネール温度、飽和磁場などの物理量を測定し、信頼できる値を得た。また、磁気相図を決定した。
- (2) 磁化と帯磁率の測定により、我々の作成した GdN は強磁性体であると判明した。
- (3) 磁化、帯磁率の測定結果により、GdP, GdAs, GdSb, GdBi は全て反強磁性体であり、ストイキオメトリックな GdP, GdAs, GdSb, GdBi は全てハイゼンベルグ反強磁性の振舞いを示す。分子場理論を用いてこれらの磁性をよく説明することができる。これによって、定められた nearest neighbor exchange  $J_1$  next nearest neighbor exchange  $J_2$  は基本的に Eu カルコゲナイドで見られる交換相互作用であると理解された。しかし、RKKY 相互作用も存在していることが電気抵抗の測定結果により判明した。異方性エネルギーが非常に小さく、二つの磁気転移、0.5T 以下でのスピン・フロップ転移と高磁場での強磁性転移が観測された。
- (4) ストイキオメトリックな試料は正の大きな磁気抵抗を持ち、電子と正孔の数が等しい、半金属であることが示された。GdSb と GdAs は dHvA 効果やホール効果の測定結果からキャリア濃度が 0.010, 0.025/ion であることがそれぞれ示された。また、ホール効果の測定及び解析結果により、Gd モノプニクタイトにおいては、電子と正孔の mobility の温度変化がこの系の物質の低温における異常電気伝導の主な原因であり、キャリア数の温度変化の影響は非常に小さい。
- (5) 比熱の測定結果により、GdX (X=P, As, Sb, Bi) は全て  $T_N$  で鋭いピークを示す。磁場をかけていくとこのピークの位置は低温側に移動し、ピークの強度は下がる。分子場理論でこの特性の定性的な説明ができる。尚、 $T_N$  より低い温度でブロードな比熱異常が発見された。その

原因はまだ不明である。

- (6) ストイキオメトリックな Gd モノプニクタイドにおいても基礎物性に関連する物理量が GdP から GdBi まで規則的な変化をすることが明らかにされた。この規則性の本質について、GdP から GdBi の順で磁気交換相互作用の強度が増加する。
- (7) ストイキオメトリックな Gd モノプニクタイドと比べて、ストイキオメトリックでない Gd モノプニクタイドにおいて、 $T_K$  で小さいエントロピー、低温で大きな負の磁気抵抗、零磁場でも自発磁化の存在など異常物性が初めて発見された。これらの異常物性は束縛された磁気ポーラロンモデルでよく説明できる。尚、磁気ポーラロンは磁性半導体 Eu カルコゲナイドで存在することが示されていたが、キャリア濃度  $0.01/\text{ion}$  程度の半金属である Gd モノプニクタイドにおいても存在する可能性が非常に高い。
- (8) ストイキオメトリックな Gd モノプニクタイドにおいて自縄自縛型の磁気ポーラロンの存在を示す顕著な実験結果が得られなかった。

#### 4. TmSb と EuSe

- (1) TmSb は、GdX と逆に、交換相互作用が非常に弱く、結晶場だけの典型物質として注目されている。我々はその磁場中比熱、帯磁率、抵抗など基礎物性を測定した。しかし、結晶場理論だけではその低温物性は明確に説明されず、磁気交換相互作用あるいは四重極相互作用の重要性が明らかになった。
- (2) EuSe が複雑な磁気構造と磁性を示すことについてはよく知られている。我々の詳細な比熱及び帯磁率の測定によって、 $H < 0.15\text{T}$  の磁場で、EuSe は一次転移と複雑な磁気構造を示すが、それはハイゼンベルグ反強磁性理論と合わない。 $0.15\text{T} < H < 0.5\text{T}$  の磁場範囲で二次転移及びハイゼンベルグ反強磁性を示す。 $H > 0.5\text{T}$  の磁場で、EuSe は強磁性の振舞いを示し、それは高次の交換相互作用を導入した分子場で説明できることが明らかにされた。

## 論文審査の結果の要旨

李徳新の博士論文“希土類モノプニクタイトの磁性と伝導”は強相関 4f 電子系の重要な研究内容として、現在固体物理学の先端課題である。希土類モノプニクタイトは典型的な少数キャリア半金属化合物として、4f 電子系の中で最も注目される。李徳新の研究は近藤効果が強い Yb モノプニクタイトと、磁気交換相互作用が強い Gd モノプニクタイトを中心に展開される。従来、良質な希土類モノプニクタイトの単結晶の作製が世界的に非常に困難であるため、この系の基礎物性の研究が非常に不十分であり、特に、Gd モノプニクタイトについて基礎物性の研究がほとんどないのが現状である。李徳新は、いくつかの純良な単結晶作製の成功をはじめ、その磁場中比熱、電気抵抗、Hall 効果、磁化、帯磁率など基礎物性の系統的な研究を行った。この研究を通じて、多くの新しい異常現象が発見され、それらの異常現象を理解するために、新しい知見が提出された。この研究は少数キャリア半金属化合物において基礎物性のあるいくつかの研究空白をうめることになってこの分野の理論や実験研究の発展に意味ある影響を与えるものである。

この研究には明確な目的がある。Yb モノプニクタイトについて、その異常物性の起源を解明するために、近藤効果と交換相互作用の競合状態を調べる。Gd モノプニクタイトについて、磁氣的相互作用を理解するために超交換相互作用と RKKY 相互作用の影響を調べる。両者共に少数キャリア系であるために、Coulomb 力が重要になり、磁気ポーラロンが形成される可能性がある。その可能性を調べる。

この研究を通じて、いくつかの異常実験現象が発見され、新たな知見が提出された。Yb モノプニクタイトにおいて、四つの試料が全て低温で異常な比熱のピークを有することが発見され、これはこの系物質の低温帯磁率の異常と共に近藤効果と磁気交換相互作用の競合のモデルで説明された。ストイキオメトリック YbP の磁気構造は YbN, YbAs の磁気構造と異なり、0.6K 以下でタイプ II の反強磁性オーダーを示すことが確認された。また、YbSb は Yb モノプニクタイトのなかで特例であることが明らかにされた。Gd モノプニクタイトについて、はじめて基礎物性について系統的な研究を行った。信頼できるキュリー温度、ネール温度、飽和磁場など物理量を測定し、磁気相図を決めた。GdN は強磁性体であり、GdP, GdAs, GdSb, GdBi は全て反強磁性体であることが判明し、それらの磁性を分子場理論で説明した。これによって、定められた交換相互作用定数  $J_1$  と  $J_2$  は基本的に Eu カルコゲナイドで見られる超交換相互作用であると理解された。また、RKKY 相互作用も存在していることが電気抵抗の測定結果により判明した。ストイキオメトリックではない Gd モノプニクタイトにおいて、ネール温度で小さいエントロピー、低温で大きな負の磁気抵抗、零磁場での自発磁化の存在など、異常物性が始めて発見された。これらの異常物性は束縛された磁気ポーラロンモデルでよく説明された。尚、磁気ポーラロンは磁性半導体で存在することが示されていたが、この研究により、キャリア濃度 0.01/ion 程度の半金属である Gd モノプニクタイトにおいても存在する可能性が非常に高い。この点について深い意義がある。以上は博士論文の内容として適当であると認める。

博士論文の一部として、著者の多篇の研究論文が既に公表され、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、李徳新提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。